

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09328586 A

(43) Date of publication of application: 22 . 12 . 97

(51) Int. Cl

C08L 23/12
C08L 23/12
C08L 23/12
B29C 49/00
B29C 49/22
C08K 3/34
C08K 7/14
**/(C08L 23/12 , C08L 23:04 , C08L
53:00 , C08L 51:06)**
B29K 23:00
B29L 31:30
B29L 31:58

(21) Application number: 08149618

(71) Applicant: GURANDO POLYMER:KK

(22) Date of filing: 11 . 06 . 96

(72) Inventor: MATSUURA SATOSHI
KAWAGUCHI SEIICHI

(54) POLYPROPYLENE COMPOSITION FOR BLOW MOLDING, BLOW-MOLDED PRODUCT AND METHOD FOR MOLDING BLOW-MOLDED PRODUCT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which can give blow-molded products having rigidity equivalent to that of a conventional ABS resin and can give parisons not suffering from draw-down during blow molding by mixing a propylene homopolymer with a low-density polyethylene and a filler to form a composition having specified properties.

SOLUTION: This composition contains 50-85 pts.wt. propylene homopolymer (A), 5-30 pts.wt. low-density polyethylene (B) and 10-30 pts.wt. filler (C) ($A+B+C=100$ pts.wt.). This has the following properties: (1) the melt flow rate (at 230°C under a load of 2.16kg) is 0.1-2.0g/10min, (2) the melt tension is (at 239°C) is 5-30g, and (3) the density is 0.95-1.15g/cm³. It may further contain a propylene block copolymer (A2) and/or a modified polypropylene (D) prepared by grafting an unsaturated carboxylic acid or its derivative onto polypropylene.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

Requested Patent: JP9328586A

Title:

POLYPROPYLENE COMPOSITION FOR BLOW MOLDING, BLOW-MOLDED PRODUCT AND METHOD FOR MOLDING BLOW-MOLDED PRODUCT ;

Abstracted Patent: JP9328586 ;

Publication Date: 1997-12-22 ;

Inventor(s): MATSUURA SATOSHI; KAWAGUCHI SEIICHI ;

Applicant(s): GURANDO POLYMER:KK ;

Application Number: JP19960149618 19960611 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification:

C08L23/12 ; C08L23/12 ; C08L23/12 ; B29C49/00 ; B29C49/22 ; C08K3/34 ;
C08K7/14 ;

Equivalents:

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which can give blow-molded products having rigidity equivalent to that of a conventional ABS resin and can give parisons not suffering from draw-down during blow molding by mixing a propylene homopolymer with a low-density polyethylene and a filler to form a composition having specified properties. **SOLUTION:** This composition contains 50-85 pts.wt. propylene homopolymer (A), 5-30 pts.wt. low-density polyethylene (B) and 10-30 pts.wt. filler (C) ($A_1+B+C=100$ pts.wt.). This has the following properties: (1) the melt flow rate (at 230 deg.C under a load of 2.16kg) is 0.1-2.0g/10min, (2) the melt tension is (at 239 deg.C) is 5-30g, and (3) the density is 0.95-1.15g/cm. It may further contain a propylene block copolymer (A2) and/or a modified polypropylene (D) prepared by grafting an unsaturated carboxylic acid or its derivative onto polypropylene.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-328586

(43)公開日 平成9年(1997)12月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/12	L CD		C 08 L 23/12	L CD
	L CM			L CM
	L CN			L CN
B 29 C 49/00			B 29 C 49/00	
49/22			49/22	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-149618	(71)出願人	596059945 株式会社グランドポリマー 東京都港区赤坂八丁目5番26号
(22)出願日	平成8年(1996)6月11日	(72)発明者	松浦智 千葉県市原市千種海岸3番地 株式会社グランドポリマー内
		(72)発明者	川口清一 千葉県市原市千種海岸3番地 株式会社グランドポリマー内
		(74)代理人	弁理士 鈴木俊一郎

(54)【発明の名称】 プロー成形用ポリプロピレン組成物、そのプロー成形体およびそのプロー成形体の成形法

(57)【要約】

【解決手段】本発明のプロー成形用ポリアプロピレン組成物は、アプロピレン単独重合体、低密度ポリエチレン、フィラー、および必要に応じアプローリング共重合体、不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性されたポリアプロピレンを含有してなり、この組成物は、MFRが0.1~2.0g/10分であり、メチションが5~30gであり、密度が0.95~1.15g/cm³である。本発明のプロー成形体は、この組成物からなる。本発明のプロー成形体の成形方法は、上記組成物を金型温度100°C以上の温度でプロー成形する。

【効果】上記組成物は、軽量で、従来のABS樹脂等と同等の剛性を有するプロー成形体を提供することができ、しかもプロー成形時におけるバーリンのドローケンを防止することができる。この組成物は、剛性が高く、かつ肉厚が均一な成形体と提供することができ、大型プロー成形品を製造することができる。本発明のプロー成形体の成形方法によれば、上記のような効果を有する成形体が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(I) プロピレン単独重合体(A1) 50~85重量部と、(II) 低密度ポリエチレン(B) 5~30重量部と、(III) フィラー(C) 10~30重量部(成分(A1)、(B)および(C)の合計量は100重量部である)とを含有してなるポリプロピレン組成物であり、

ポリプロピレン組成物は、(i) メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重)が0.1~2.0g/10分の範囲にあり、(ii) メルトテンション(MT; 230°C)が5~30gの範囲にあり、かつ、(iii) 密度(d; ASTM D 1505)が0.95~1.15g/cm³の範囲にあることを特徴とするプロー成形用ポリプロピレン組成物。

【請求項2】前記ポリプロピレン組成物中に、プロピレン単独重合体(A1)、低密度ポリエチレン(B)、およびフィラー(C)の他に、プロピレンブロック共重合体(A2)が、プロピレン単独重合体(A1)およびプロピレンブロック共重合体(A2)の合計量100重量%に対して、50重量%以下の量で含まれており、かつ、

プロピレン単独重合体(A1)とプロピレンブロック共重合体(A2)との合計量が、プロピレン単独重合体(A1)、プロピレンブロック共重合体(A2)、低密度ポリエチレン(B)、およびフィラー(C)の合計量100重量部に対して、50~85重量部の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のプロー成形用ポリプロピレン組成物。

【請求項3】前記プロー成形用ポリプロピレン組成物が、ポリプロピレンに不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトした変性ポリプロピレン(D)を含有していることを特徴とする請求項1または2に記載のプロー成形用ポリプロピレン組成物。

【請求項4】前記プロピレン単独重合体(A1)は、(i) メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重)が0.1~2.0g/10分の範囲にあり、(ii) メルトテンション(MT; 230°C)が3~20gの範囲にあり、前記低密度ポリエチレン(B)は、(i) メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.1~1.0g/10分の範囲にあり、(ii) メルトテンション(MT; 190°C)が1.5~3.5gの範囲にあることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のプロー成形用ポリプロピレン組成物。

【請求項5】前記プロピレンブロック共重合体(A2)は、(i) メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重)が0.1~2.0g/10分の範囲にあり、(ii) メルトテンション(MT; 230°C)が3~20gの範囲にあることを特徴とする請求項2に記載のプロー成形用ポリプロピレン組成物。

【請求項6】前記フィラー(C)がタルクであることを

特徴とする請求項1に記載のプロー成形用ポリプロピレン組成物。

【請求項7】前記フィラー(C)がガラス繊維であることを特徴とする請求項1に記載のプロー成形用ポリプロピレン組成物。

【請求項8】請求項1~7のいずれかに記載のプロー成形用ポリプロピレン組成物からなることを特徴とするプロー成形体。

【請求項9】請求項1~7のいずれかに記載のプロー成形用ポリプロピレン組成物からなる層を少なくとも1つ有することを特徴とする多層プロー成形体。

【請求項10】請求項1~7のいずれかに記載のプロー成形用ポリプロピレン組成物を、金型温度100°C以上の温度でプロー成形することを特徴とするプロー成形体の成形法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、自動車の外装部品、内装部品の用途に用いることができるプロー成形用ポリプロピレン組成物、そのプロー成形体、およびそのプロー成形体の成形法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】最近、自動車の中でもRV車が特に市場を賑わしている。RV車等の自動車部品、たとえばスパイラー、バンパーなどは射出成形により製造することができるが、射出成形に使用される金型が非常に高価である。そこで、金型費を大幅に低減することを目的として、射出成形の代わりにプロー成形によりスパイラー、バンパーなどの自動車部品が製造されるようになってきている。

【0003】たとえばスパイラーは、ABS樹脂またはノリル樹脂【ジェネラルエレクトリック(G.E.)社のポリフェニレンオキシドの商標名】をプロー成形した後、得られた成形体の表面をウレタン樹脂等で塗装して製造している。これらのプロー成形体の剛性(曲げ初期弾性率)は約2,000MPaである。

【0004】しかしながら、プロー成形法を採用することによって金型費は大幅に低減することができるものの、ABS樹脂、ノリル樹脂TMは非常に高価である。そこで、スパイラー、バンパーなどの自動車部品の大幅なコストダウンを図るために、ABS樹脂、ノリル樹脂TMの代わりに低コストのポリプロピレンを用いることが考えられるが、プロー成形するためには、パリソンの自重によるドローダウンが生じにくい樹脂材料であることが必要である。

【0005】したがって、従来のABS樹脂等と同等の剛性(曲げ初期弾性率)を有するプロー成形体を提供することができ、しかも、プロー成形時におけるパリソンのドローダウンを防止できるプロー成形用ポリプロピレン組成物、その成形体およびそのプロー成形体の成形方

法の出現が望まれている。

【0006】

【発明の目的】本発明は、従来のABS樹脂等と同等の剛性（曲げ初期弾性率）を有するプロー成形体を提供することができ、しかも、プロー成形時におけるパリソノのドローダウンを防止できるプロー成形用ポリプロピレン組成物、その成形体およびそのプロー成形体の成形法を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物は、[I] プロピレン単独重合体（A1）50～85重量部と、[II] 低密度ポリエチレン（B）5～30重量部と、[III] フィラー（C）10～30重量部（成分（A1）、（B）および（C）の合計量は100重量部である）とを含有してなるポリプロピレン組成物であり、ポリプロピレン組成物は、(i) メルトフローレート（MFR；ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重）が0.1～2.0g/10分の範囲にあり、(ii) メルトテンション（MT；230°C）が5～30gの範囲にあり、かつ、(iii) 密度（d；ASTM D 1505）が0.95～1.15g/cm³の範囲にあることを特徴としている。

【0008】前記ポリプロピレン組成物中に、プロピレン単独重合体（A1）、低密度ポリエチレン（B）、およびフィラー（C）の他に、プロピレンブロック共重合体（A2）が、プロピレン単独重合体（A1）およびプロピレンブロック共重合体（A2）の合計量100重量%に対して、50重量%以下の量で含まれていてもよい。この場合、プロピレン単独重合体（A1）とプロピレンブロック共重合体（A2）との合計量は、プロピレン単独重合体（A1）、プロピレンブロック共重合体（A2）、低密度ポリエチレン（B）、およびフィラー（C）の合計量100重量部に対して、50～85重量部の範囲にある。

【0009】また、前記プロー成形用ポリプロピレン組成物中に、ポリプロピレンに不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトした変性ポリプロピレン（D）を配合することができる。

【0010】前記プロピレン単独重合体（A1）は、(i) メルトフローレート（MFR；ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重）が0.1～2.0g/10分の範囲にあり、(ii) メルトテンション（MT；230°C）が3～20gの範囲にある。

【0011】また、前記低密度ポリエチレン（B）は、(i) メルトフローレート（MFR；ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重）が0.1～1.0g/10分の範囲にあり、(ii) メルトテンション（MT；190°C）が15～35gの範囲にある。

【0012】前記プロピレンブロック共重合体（A2）は、(i) メルトフローレート（MFR；ASTM D 1238, 23

0°C, 2.16kg荷重）が0.1～2.0g/10分の範囲にあり、(ii) メルトテンション（MT；230°C）が3～20gの範囲にある。

【0013】前記フィラー（C）としては、タルク、ガラス繊維が好ましい。本発明に係るプロー成形体は、上記のような本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物からなることを特徴としている。

【0014】また、本発明に係る多層プロー成形体は、上記のような本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物からなる層を少なくとも1つ有することを特徴としている。

【0015】本発明に係るプロー成形体の成形法は、上記のような本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物を、金型温度100°C以上の温度でプロー成形することを特徴としている。

【0016】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物、そのプロー成形体およびそのプロー成形体の成形法について具体的に説明する。

【0017】本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物は、プロピレン単独重合体（A1）と、低密度ポリエチレン（B）と、フィラー（C）とを特定の割合で含有している。このポリプロピレン組成物中に、これらの成分の他に、プロピレンブロック共重合体（A2）、変性ポリプロピレン（D）が存在していてもよい。本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物は、特定のメルトフローレート（MFR）、メルトテンション（MT）および密度（d）を有している。

【0018】プロピレン単独重合体（A1）

本発明で用いられるプロピレン単独重合体（A1）は、メルトフローレート（MFR；ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重）が0.1～2.0g/10分、好ましくは0.3～1.0g/10分の範囲にあり、かつ、メルトテンション（MT；230°C）が3～20g、好ましくは5～15gの範囲にある。メルトフローレートおよびメルトテンションが上記範囲内にあるプロピレン単独重合体（A1）を用いると、プロー成形性が良好なポリプロピレン組成物が得られる。

【0019】メルトテンション（MT）は、溶融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち重合体の造粒ペレットを測定試料とし、（株）東洋精機製作所製のMT測定機を用い、樹脂温度230°C、押し出し速度15mm/min、巻き取り速度10～20m/min、ノズル径2.09mmφ、ノズル長さ8mmの条件で、メルトテンションの測定が行なわれる。

【0020】このプロピレン単独重合体（A1）の密度は、通常0.890～0.920g/cm³、好ましくは0.900～0.915g/cm³の範囲にあることが望ましい。

【0021】上記のようなプロピレン単独重合体(A1)は、従来公知の方法により製造することができる。プロピレンブロック共重合体(A2)が使用されない場合、プロピレン単独重合体(A1)は、プロピレン単独重合体(A1)、低密度ポリエチレン(B)およびフィラーカの合計量100重量部に対して、50~85重量部、好ましくは55~75重量部、さらに好ましくは60~70重量部の割合で用いられる。

【0022】また、プロピレンブロック共重合体(A2)が使用される場合、プロピレン単独重合体(A1)は、プロピレン単独重合体(A1)およびプロピレンブロック共重合体(A2)の合計量100重量%に対して、35重量%以上、好ましくは40~99重量%、さらに好ましくは50~90重量%の割合で用いられる。この場合、プロピレン単独重合体(A1)およびプロピレンブロック共重合体(A2)の合計量は、プロピレン単独重合体(A1)、プロピレンブロック共重合体(A2)、低密度ポリエチレン(B)およびフィラーカの合計量100重量部に対して、50~85重量部、好ましくは55~75重量部、さらに好ましくは60~70重量部の範囲にある。

【0023】プロピレンブロック共重合体(A2)
本発明で必要に応じて用いられるプロピレンブロック共重合体(A2)としては、プロピレンと炭素原子数2、4~20のα-オレフィンとかなるブロック共重合体、またはプロピレンとエチレンと他のα-オレフィンとかなるブロック共重合体などが挙げられる。

【0024】上記α-オレフィンとしては、具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテン、トリメチル-1-ブテン、エチル-1-ペンテン、1-オクテン、メチル-1-ペンテン、ジメチル-1-ヘキセン、トリメチル-1-ペンテン、エチル-1-ヘキセン、メチルエチル-1-ペンテン、ジエチル-1-ブテン、プロピル-1-ペンテン、1-デセン、メチル-1-ノネン、ジメチル-1-オクテン、トリメチル-1-ヘプテン、エチル-1-オクテン、メチルエチル-1-ヘプテン、ジエチル-1-ヘキセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセンなどが挙げられる。

【0025】これらのα-オレフィンは、単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で用いられるプロピレンブロック共重合体(A2)は、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重)が0.1~2.0g/10分、好ましくは0.3~1.0g/10分の範囲にあり、かつ、メルトテンション(MT; 230°C)が3~20g、好ましくは5~15gの範囲にある。

【0026】メルトフローレートおよびメルトテンショ

ンが上記範囲内にあるプロピレンブロック共重合体(A2)を用いると、ブロー成形性が良好なポリプロピレン組成物が得られる。

【0027】このプロピレンブロック共重合体(A2)のメルトテンション(MT)の測定方法は、上述したプロピレン単独重合体(A1)のメルトテンション(MT)の測定方法と同じである。

【0028】このプロピレンブロック共重合体(A2)の密度は、通常0.890~0.920g/cm³、好ましくは0.900~0.915g/cm³の範囲にあることが望ましい。

【0029】上記のようなプロピレンブロック共重合体(A2)は、従来公知の方法により製造することができる。プロピレンブロック共重合体(A2)は、プロピレン単独重合体(A1)およびプロピレンブロック共重合体(A2)の合計量100重量%に対して、65重量%以下、好ましくは1~60重量%、さらに好ましくは10~50重量%の割合で用いられる。この場合、プロピレン単独重合体(A1)およびプロピレンブロック共重合体(A2)の合計量は、プロピレン単独重合体(A1)、プロピレンブロック共重合体(A2)、低密度ポリエチレン(B)およびフィラーカの合計量100重量部に対して、50~85重量部、好ましくは50~75重量部、さらに好ましくは60~70重量部の範囲にある。プロピレンブロック共重合体(A2)を上記のような割合で用いると、耐衝撃性に優れたブロー成形体を得ることができる。

【0030】低密度ポリエチレン(B)

本発明で用いられる低密度ポリエチレン(B)は、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数3~20のα-オレフィンとの共重合体であって、密度が0.925g/cm³以下、好ましくは0.917~0.922g/cm³の範囲にあることが望ましい。

【0031】上記α-オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテン、トリメチル-1-ブテン、エチル-1-ペンテン、1-オクテン、メチル-1-ペンテン、ジメチル-1-ヘキセン、トリメチル-1-ペンテン、エチル-1-ヘキセン、メチルエチル-1-ペンテン、ジエチル-1-ブテン、プロピル-1-ペンテン、1-デセン、メチル-1-ノネン、ジメチル-1-オクテン、トリメチル-1-ヘプテン、エチル-1-オクテン、メチルエチル-1-ヘプテン、ジエチル-1-ヘキセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセンなどが挙げられる。

【0032】これらのα-オレフィンは、単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で用いられる低密度ポリエチレン(B)は、メルトフロー

レート (MFR ; ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重) が 0.1~1.0 g/10分、好ましくは 0.2~0.5 g/10分の範囲にある。

【0033】また、この低密度ポリエチレン (B) のメルトテンション (MT ; 190°C) は、15~35g、好ましくは 25~30g の範囲にある。この低密度ポリエチレン (B) のメルトテンション (MT) の測定方法は、上述したプロピレン単独重合体 (A1) のメルトテンション (MT) の測定方法と同じである。ただし、樹脂温度は 190°C である。

【0034】上記のような低密度ポリエチレン (B) は、従来公知の方法、たとえば高圧法により製造することができる。また、メタロセン触媒を用いて前記の物性を持つよう製造することもできる。

【0035】低密度ポリエチレン (B) は、プロピレン単独重合体 (A1)、低密度ポリエチレン (B) およびフィラー (C) の合計量、またはプロピレン単独重合体 (A1)、プロピレンブロック共重合体 (A2)、低密度ポリエチレン (B) およびフィラー (C) の合計量 100 重量部に対して、5~30 重量部、好ましくは 7~25 重量部、さらに好ましくは 10~20 重量部の割合で用いられる。

【0036】本発明においては、プロー成形体の剛性を高めるためにフィラー (C) を使用するが、このフィラー (C) の使用により、プロー成形時にパリソンのドローダウンが起こり易い。しかしながら、本発明においては、フィラー (C) とともに、低密度ポリエチレン (B) を上記のような割合で用いるため、プロー成形時におけるパリソンのドローダウンを防止することができる。

【0037】フィラー (C)

本発明で用いられるフィラー (C) は、用途により適宜選択されるが、自動車の外装部品の場合、平均粒径 1.0~3.0 μm のタルクが好ましく、また内装部品の場合、長さ 4~10 mm 及び直径 10~20 μm のガラス繊維が好ましい。

【0038】フィラー (C) は、プロピレン単独重合体 (A1)、低密度ポリエチレン (B) およびフィラー (C) の合計量、またはプロピレン単独重合体 (A1)、プロピレンブロック共重合体 (A2)、低密度ポリエチレン (B) およびフィラー (C) の合計量 100 重量部に対して、10~30 重量部、好ましくは 15~25 重量部の割合で用いられる。フィラー (C) を上記のような割合で用いると、プロー成形体の剛性（曲げ初期弾性率）を向上させることができる。タルク等のフィラーを用いない場合、得られるプロー成形体は、曲げ初期弾性率が約 1,000~約 1,500 MPa で剛性が低い。

【0039】変性ポリプロピレン (D)

本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物中に、

ポリプロピレンに不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトした変性ポリプロピレン (D) を配合してもよい。プロー成形体において、パーティングライン (parting line) 形成部分が薄厚で強度が弱い場合、このような変性ポリプロピレン (D) をプロー成形用ポリプロピレン組成物中に配合して強度アップすることが好ましい。

【0040】本発明で用いられる変性ポリプロピレン (D) は、プロピレンの単独重合体またはプロピレンとエチレンまたは炭素原子数 4~20 の α-オレフィンとの共重合体であって、不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性されている。

【0041】グラフト変性ポリプロピレンの原料となるポリプロピレンとしては、具体的には、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・エチレンブロック共重合体、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体などが挙げられる。

【0042】上記不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、スマール酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸およびナジック酸™ (エンドシス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸) などの不飽和カルボン酸が挙げられる。

【0043】また、不飽和カルボン酸の誘導体としては、たとえば上記不飽和カルボン酸の酸ハライド化合物、アミド化合物、イミド化合物、酸無水物およびエステル化合物などを挙げることができる。具体的には、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチルおよびグリシジルマレートなどが例示される。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸™ またはこれらの酸無水物が好適である。

【0044】本発明におけるグラフト変性とは、不飽和カルボン酸またはその誘導体がポリプロピレンにグラフト重合されることをいい、ポリプロピレンと不飽和カルボン酸またはその誘導体とを例えばラジカル開始剤の存在下に加熱する等の方法によって製造することができる。

【0045】上記ラジカル開始剤としては、有機過酸化物、アゾ化合物などが用いられる。ラジカル開始剤は、上記ポリプロピレン 100 重量部に対して、0.01~1.0 重量部、好ましくは 0.05~8 重量部の割合で用いられる。

【0046】本発明におけるグラフト変性は、従来公知の方法にて行なうことができる。たとえば、ポリプロピレンと不飽和カルボン酸またはその誘導体とをラジカル開始剤の存在下にて溶融混練する方法、ポリプロピレンの有機溶媒溶液に不飽和カルボン酸またはその誘導体と

ラジカル開始剤を添加して加熱する方法などが挙げられる。

【0047】上記のような方法で製造されたグラフト変性ポリプロピレンにおける不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト量は、グラフト変性前のポリプロピレン100重量%に対して0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%、さらに好ましくは2~4重量%である。

【0048】このグラフト量は、赤外吸光分析法により求めることができる。また、この変性ポリプロピレン(D)の135°Cテカリ中で測定される極限粘度[η]は、通常0.2~0.5 dl/g、好ましくは0.3~0.5 dl/gの範囲にある。

【0049】変性ポリプロピレン(D)は、必要に応じて、ブロー成形用ポリプロピレン組成物全体100重量%に対して、0.1~5重量%、好ましくは0.5~2重量%の割合で用いられる。そして組成物中に占める不飽和カルボン酸またはその誘導体の量は、0.001~0.5重量%、特に0.01~0.1重量%になるよう調製することが望ましい。

【0050】ブロー成形用ポリプロピレン組成物

本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物は、上述したような諸成分からなり、(i) メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重)が0.1~2.0 g/10分、好ましくは0.3~1.0 g/10分の範囲にあり、(ii) メルトテンション(MT; 230°C)が5~30 g、好ましくは10~20 gの範囲にあり、かつ、(iii) 密度(d; ASTM D 1505)が0.95~1.15 g/cm³、好ましくは1.000~1.100 g/cm³の範囲にある。

【0051】この組成物のメルトテンション(MT)の測定方法は、上述したプロピレン単独重合体(A1)のメルトテンション(MT)の測定方法と同じである。上記のようなメルトフローレート、メルトテンションおよび密度を有する、本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物は、従来のABS樹脂等と同等の剛性(曲げ初期弾性率)を有するブロー成形体を提供することができ、しかも、ブロー成形時におけるパリソノのドローダウンを防止することができる。

【0052】ブロー成形用ポリプロピレン組成物の調製
本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物は、上述したプロピレン単独重合体(A1)、低密度ポリエチレン(B)、フィラー(C)、および必要に応じプロピレンブロック共重合体(A2)、変性ポリプロピレン(D)を上述した割合で溶融混練することにより調製することができる。

【0053】上記混練は、たとえば一軸押出機、二軸押出機、二軸混練機、バンパリーミキサー、ロールなどの混練装置を用いて行なうことができる。この組成物を製造するには、上述した成分を上述した特定の組成割合に

なるように、通常のポリプロピレン組成物の分野において実施されている混合方法を適用して均一になるように混合すれば良い。

【0054】この際、同時に全組成成分を混合してもよく、また、組成成分の一部をあらかじめ混合して、いわゆるマスターバッチを製造し、このマスターバッチと残りの組成成分を混合してもよい。

【0055】また、本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物中に、成形体の物性を損なわない範囲で、各種添加剤を配合することもできる。このような添加剤としては、具体的には、フェノール系、イオウ系、リン系等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、滑剤、帯電防止剤、顔料、分散剤、可塑剤、難燃剤、核剤などを挙げることができる。

【0056】ブロー成形体

本発明に係るブロー成形体は、上述したような本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物からなる。

【0057】本発明に係るブロー成形体は、カーボンブラック等の顔料を配合した、本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物を用いて製造すれば、ウレタン樹脂塗料、メラミン樹脂塗料等を用いて塗装する必要はない。

【0058】また、本発明に係るブロー成形体の表面に、イソプロピルアルコールによる処理およびプライマー処理を施した後、ウレタン樹脂塗料、メラミン樹脂塗料等を用いて塗装することにより、ブロー成形体の塗装品を得ることができる。

【0059】本発明に係るブロー成形体は、ブロー成形法により調製されるが、ブロー成形法には、各種方法があり、押出ブロー成形法、2段ブロー成形法に大別される。本発明においては、特に押出ブロー成形法が好ましく採用される。ブロー成形法については、後述する。

【0060】多層ブロー成形体

本発明に係る多層ブロー成形体は、上述した本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物からなる層を少なくとも1つ有する。

【0061】本発明に係る多層ブロー成形体の例としては、外層として高結晶性ポリプロピレンと顔料とを含有してなる組成物で形成された着色層と、内層として本発明に係るブロー成形用ポリプロピレン組成物で形成された層とからなる2層構造のブロー成形体などが挙げられる。

【0062】上記の高結晶性ポリプロピレンは、たとえば従来ブロー成形材料として使用されているポリプロピレンであって、X線回折法により測定した結晶化度が5%以上であるポリプロピレンが挙げられる。

【0063】上記の顔料としては、ポリプロピレンに通常配合される、従来公知の無機または有機顔料を使用することができる。上記の2層構造のブロー成形体は、外層が着色層であるため、特に塗装する必要はなく、塗装

コストを省くことができる。

【0064】このような多層プロー成形体の成形法については、後述する。

プロー成形法

プロー成形法は、およそ次のような工程を探る。

(i) 熟可塑性樹脂を加熱溶融してダイから縦方向にパイプまたはシート状に押し出した後、押し出されたパリソンが十分長くなったとき金型を閉じ、溶融樹脂のパイプを閉め切り、(ii)次いで、ダイの中央上部、あるいは金型からパリソン軸に直角方向に貫入させた中空針等から空気を吹き込んでパリソンを膨張させてパリソン(樹脂)を金型の内面に密着させ、冷却するのを待って金型を開き、成形体を取り出す。

【0065】プロー成形機は、構造的には、溶融樹脂の押出部と、空気の吹込装置と、金型とから構成されている。本発明に係るプロー成形体の成形法は、上述したような本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物を、金型温度100°C以上の温度でプロー成形することを特徴としている。

【0066】プロー成形体表面にシボ模様などの凹凸模様を形成する場合、金型温度は100°C以上、好ましくは約110~約115°Cである。本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物をプロー成形する際、金型温度を約110~約115°Cにすると、得られるプロー成形体表面に凹凸模様を綺麗に転写することができる。また、プロー成形体表面にシボ模様などの凹凸模様を形成しない場合、金型温度は150°C前後である。金型温度を150°C前後にすると、外観に侵れたプロー成形体が得られる。

【0067】本発明に係るポリプロピレン組成物のプロー成形時の温度(成形温度)は、通常170~280°C、好ましくは190~240°Cである。また、吸込空気圧力は、1~10kg/cm³、好ましくは5~7kg/cm³である。

【0068】従来、プロー成形材料として一般的に使用されているポリプロピレンは、通常プロー成形温度は190~240°Cであり、金型温度は20~60°Cである。ところで、プロー成形法には、2台の押出機を用い、2種の溶融樹脂をダイ内部で融着し、2重のパリソンとして中空品(多層プロー成形体)を成形する方法がある。上述した本発明に係る多層プロー成形体は、このような成形法により製造することができる。

【0069】本発明においては、これらのプロー成形法で、金型を100°C以上、特に100~165°Cの温度に加熱して使用する。

【0070】

【発明の効果】本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物は、従来のABS樹脂、ノリル樹脂TMと同等の剛性(曲げ初期弾性率)を有するプロー成形体を提供することができ、しかも、プロー成形時におけるパリソン

のドローダウンを防止することができる。また、本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物は、剛性が高く、かつ、肉厚が均一な成形体を提供することができ、大型プロー成形品を製造することができる。

【0071】本発明に係るプロー成形体は、上記のような本発明に係るポリプロピレン組成物からなるので、軽量で、従来のABS樹脂等と同等の剛性(曲げ初期弾性率)を有し、しかも、従来のABS樹脂等のプロー成形体に比べ、コストを大幅に低減することができる。

【0072】本発明に係るプロー成形体の成形法によれば、金型に施されたシボ模様などの凹凸模様をプロー成形体に綺麗に転写することができ、また、凹凸模様が施されていない金型を用いれば、外観に侵れたプロー成形体が得られる。

【0073】上記のような効果を有する、本発明に係るプロー成形用ポリプロピレン組成物は、自動車のスポイラー、バンパー、フロントスカート、サイドマッドガード、グリルガード、サイドモール等の外装部品、コンソールボックス、グローボックス、パッケージトレー等の内装部品などの用途に好適に用いることができる。

【0074】

【実施例】次に、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0075】

【実施例1】まず、MFR(ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重)が0.5g/10分であり、MT(230°C)が6.4gであり、密度が0.910g/cm³であるプロピレン単独重合体32重量部と、MFR(ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重)が0.5g/10分であり、MT(230°C)が9.8gであり、プロピレン含量が80モル%であり、密度が0.910g/cm³であるプロピレン・エチレンブロック共重合体32重量部と、MFR(ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)が0.3g/10分であり、MT(190°C)が24gであり、密度が0.920g/cm³である低密度ポリエチレン(ホモポリマー)15重量部と、平均粒径が1.5μmであるタルク15重量部とを、一軸押出機を用いて、樹脂温度230°Cで混練してポリプロピレン組成物を調製した。

【0076】得られたポリプロピレン組成物は、MFR(ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重)が0.46g/10分であり、MT(230°C)が11gであり、密度が1.05g/cm³であった。

【0077】次いで、このポリプロピレン組成物を、上述したような押出プロー成形法により、下記の成形条件でプロー成形し、肉厚3mmの均一な单層プロー成形体を得た。

<プロー成形条件>

ポリプロピレン組成物の成形温度：210°C

金型温度：115°C

プロー圧：5~7kg/cm²

【0078】上記のようにして得られた単層ブロー成形体について、引張試験、曲げ試験、硬さ試験、荷重たわみ温度試験およびアイソット衝撃試験を下記の方法に従って行なった。

<試験方法>

(1) 引張試験

引張試験は、ASTM D638に従って行ない、引張強度、引張破断点伸びを求めた。試験片は、ASTM IV号ダンベル試験片とした。

(2) 曲げ試験

曲げ試験は、ASTM D790に従って行ない、曲げ降伏点強度、曲げ初期弾性率を求めた。

(3) 硬さ試験

硬さ試験は、ASTM D785(スケールR)に従って、ロックウェル硬さ(HRR)を求めた。

(4) 荷重たわみ温度試験

荷重たわみ温度試験は、ASTM D648(荷重4.

6 kg/cm^2)に従って行ない、熱変形温度を求めた。結果を第1表に示す。

【0079】

【比較例1】実施例1において、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンブロック共重合体および低密度ポリエチレンの配合量をそれぞれ50重量部、34重量部、16重量部(これらの成分の合計量は100重量部)に変更し、タルクを用いなかった以外は、実施例1と同様にして、ポリプロピレン組成物を調製し、さらにそのブロー成形体塗装品を調製した。

【0080】得られたポリプロピレン組成物は、MFR(ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重)が0.50g/10分であり、MT(230°C)が10gであり、密度が0.91g/cm³であった。

【0081】結果を第1表に示す。

【0082】

【表1】

第1表

	単位	実施例1	比較例1
ポリプロピレン組成物			
メルトフローレート	g/10分	0.46	0.50
メルトテンション	g	11	10
密度	g/cm ³	1.05	0.91
ブロー成形体			
引張強度	MPa	35.0	27.0
引張破断点伸び	%	95	500
曲げ降伏点強度	MPa	43.2	30.0
曲げ初期弾性率	MPa	2200	1130
表面硬度(ロックウェル硬さ)	スケールR	75	70
熱変形温度 荷重 4.6kg/cm ²	°C	127	100

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 3/34	KEF	C 08 K 3/34	KEF	
7/14	KFT	7/14	KFT	
//(C 08 L 23/12				
23:04				
53:00				
51:06)				
B 29 K 23:00				
B 29 L 31:30				
31:58				